

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-228075

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)10月11日

C 09 J 3/14

7102-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 接着剤組成物

⑮ 特 願 昭60-68462

⑯ 出 願 昭60(1985)4月2日

⑰ 発 明 者 田 中 守 静岡県引佐郡細江町中川888の219番地
 ⑱ 発 明 者 森 正 博 浜松市泉2-26-16 泉南荘101号
 ⑲ 出 願 人 明星工業株式会社 大阪市西区京町堀1丁目8番5号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 保高 春一

明 細 書

1. 発明の名称

接着剤組成物

2. 特許請求の範囲

- 1 末端基2個以上のイソシアネート基を有する有機ポリイソシアネート、末端基2個以上のヒドロキシル基を有するポリオール及び末端基2個以上の1級アミノ基を有するポリアミンで、ポリアミンと有機ポリイソシアネートが反応して得られるポリ尿素が有機ポリイソシアネートとポリオールの混合液に不溶となるポリアミンを組成物全量に対して0.8～1.0重量%の範囲のものを主成分とするものからなることを特徴とする接着剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は接着剤組成物に関する。更に詳しくは使用に際し、混合すると反応し、外力が加わると流動してゾル状となるが、静置状態では流動性を持たないゲル状となり所定の形状を維持する揺

変性(チキソトロピー性)を発現する接着剤組成物に関する。

従来技術

接着剤組成物は、コーティング、シーリングに際し、例えば垂直面や傾斜面、あるいは孔、目地部分に施す場合、施工に際しては適当な粘度で流動し、施工後は流れ落ちやたれ落ちの現象を生ずることなく所定の形態を維持する性質、すなわち揺変性を有することが重要である。

従来、ポリウレタン接着剤組成物において、揺変性を付与する方法としては、

- (1) 原料有機ポリイソシアネートをプレポリマー化する方法。
- (2) 原料有機ポリイソシアネート及びまたはポリオール中に揺変性剤を添加して使用方法が知られている。

しかし、(1)の方法は、プレポリマーは高粘度組成物となり、このプレポリマー単独では揺変性が十分に得られないので、実際には添加型揺変性剤を併用している。また、貯蔵中に粘度が上昇した

り、あるいはゲル化するなどの欠点がある。

(2)の方法における添加型無変性剤としては、フェノール（日本フェノール社製）、カープレックス（塩野興業社製）、ホワイトカーボン（日本シリカ社製）、トクシール（徳山曹達社製）などがあるが、これらは微粉シリカ、アスベスト等の無機系のものである。これらを添加して得られる組成物は増粘が大きくなるので、混合には三ネローラー、ニーダーなどの混合機を必要とし、作業性が悪く、作業能率の低下を伴う。また品質管理上においても公差を大きくする因子となり、信頼性に影響を与えるばかりでなく、貯蔵中に結塊現象が認められ、あるいは添加物の沈降を生じたりする欠点がある。

発明の目的

本発明は従来の接着剤組成物に無変性を付与する方法における欠点を解消せんとするものであり、その目的は組成成分は低粘度でありながら、各成分の混合後に無変性を発現し、任意な無変現時間と、任意な可使用時間を有し、かつ任意の無変状態

び末端基2個以上の1級アミノ基を有するポリアミンで、ポリアミンと有機ポリイソシアネートが反応して得られるポリ尿素が有機ポリイソシアネートとポリオールとの混合液に不溶となるポリアミンを組成物全量に対して0.8～10重量%の範囲のものを主成分とするものからなることを特徴とする接着剤組成物、にある。

従来、イソシアネート基とアミノ基の反応により尿素結合を形成することは公知である。またポリウレタンの注型物などの製造においては、有機ポリイソシアネートまたは有機イソシアネートプレポリマーと3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン(MOCA)との反応が利用されている。また前記MOCAのほか、芳香族ジアミンも使用される場合もあるが、これらのアミン類によつて生成されるポリ尿素結合物は、有機ポリイソシアネート、ポリオールとの混合液に相溶性であり、またポリ尿素生成反応もおそれるので、混合液全体の反応（粘度上昇）が進行し、無変性を果たさない。

態（粘度）を選択することが容易である接着剤組成物を提供することにある。

発明の構成

本発明者は前記目的を達成せんと鋭意研究を重ねた結果、有機ポリイソシアネート、ポリオール及びポリアミンの反応においては、有機ポリイソシアネートとポリアミンの反応によるポリ尿素生成反応が有機ポリイソシアネートとポリオールとの反応によるポリウレタン生成反応よりも著しく速い。従つてポリアミンとして有機ポリイソシアネートと反応して生成するポリ尿素が有機ポリイソシアネートとポリオールに不溶となるポリアミンを使用すると、生成したポリ尿素が無変性を発現し、ポリイソシアネートとポリオールとの反応によるポリウレタンの生成反応はポリ尿素の生成反応に影響されず独自に進行することを知見し得た。この知見に基づいて本発明を完成した。

本発明の要旨は、末端基2個以上のイソシアネート基を有する有機ポリイソシアネート、末端基2個以上のヒドロキシル基を有するポリオール及

本発明において使用するポリアミンは末端基2個以上の1級アミノ基を有するポリアミンで、該ポリアミンと有機ポリイソシアネートとが反応して得られるポリ尿素が、有機ポリイソシアネートとポリオールとの混合液に不溶であることを必須とする。これによつて無変性を発現し得られるのである。

このようなポリアミンとしては、例えば $H_2N-C_nH_{2n}-NH_2$ ($n=2\sim 12$) の脂肪族ポリアミン、~~その他に、脂肪族ポリアミンとしては、~~ 例え

エチレンジアミン

実施例(1)

1, 3-ジアミノプロパン

1, 4-ブタンジアミン

1, 5-ジアミノペンタン

1, 6-ヘキサレンジアミン

実施例(1)

1, 7-ジアミノヘプタン

オクタメチレンジアミン

ノナメチレンジアミン

1, 10-ジアミノデカン

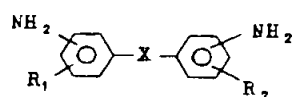
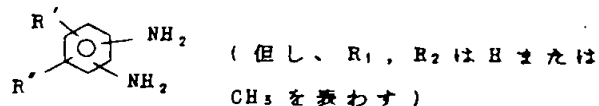
実施例(1)

1, 12-ジアミノドデカン

その他に、脂肪族ポリアミンとしては、

1, 2-ジアミノプロパン, 1, 5-ジアミノ-2, 2-ジメチルペンタン, 1, 3-ジアミノ-2, 2-ジメチルプロパン, 1, 3-ジアミノ-2-プロパノール, 3, 3-ジアミノ-ジエチルアミン, ジエチレントリアミン, トリエチレントトラミン, N, N'-ビス-(3-アミノプロピル)-メチルアミン, 1, 4-ビス-(3-アミノプロピル)-ピペラジンが挙げられる。

また一般式



(但し、 X : $-O-$, $-CH_2-$, $-C_2H_4-$,

$-CH(CH_3)-CH_2-$ を、 R_1, R_2 : H または CH_3 を表わす。)

その他に、芳香族ポリアミンとしては、ジメチキシベンジジンが挙げられる。

更に、1, 2-, 1, 3-, 1, 4-ジアミノシクロヘキサン, 4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン, 1, 4-ジアミノメチルシクロヘキサン等の脂環式ポリアミン, 1, 8-, 2, 3-, 2, 7-ジアミノナフタレン等のジアミノナフタレン類, また 3, 4-ジアミノクロロベンゼン等が挙げられる。これらは 1 種あるいは 2 種以上の混合物として使用される。

これらのポリアミン類は組成物全体に対し、0.8 ~ 1.0 重量%, 好ましくは 1.0 ~ 3 重量% 使用する。0.8 重量% より少ない量では稠密性の発現が見られず、1.0 重量% を超えると混合液の速やかなゲル化(樹脂化)により接着剤用途に適さないものとなる。

本発明において使用する有機ポリイソシアネートは、末端基 2 個以上のイソシアネート基を有する有機化合物である。代表的なものとしては、例えばトリレンジイソシアネート(TDI), ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI), ポリメチレン

で示されるベンゼン環に電子吸引性の置換基を持たない芳香族ポリアミン、その他に、芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば

パラフェニレンジアミン	実施例(1)
メタフェニレンジアミン	,
オルトジアミノベンゼン	,
2, 4-ジアミノトルエン	,
2, 6-ジアミノトルエン	
3, 4-ジアミノトルエン	
パラキシリレンジアミン	
メタキシリレンジアミン	実施例(1)
4, 5-ジメチル-オルト-フェニレンジアミン	
4, 4'-ジアミノ-ジフェニルエーテル	実施例(1)
3, 3'-ジアミノ-ジフェニルメタン	,
4, 4'-ジアミノ-ジフェニルメタン	
3, 3'-ジアミノ-ジフェニルプロパン	
4, 4'-ジアミノ-ジフェニルプロパン	
p, p'-エチレンジアニリン	
4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルベンジジン	

ポリフェニルイソシアネート(粗MDI)等が挙げられる。しかしこれに限定されるものではなく、ポリウレタン製造において使用される末端基 2 個以上のイソシアネート基を有する有機化合物であればよく、これは単独または 2 種以上であつてもよく、またこれらのプレポリマーであつてもよい。その使用量は組成物中の活性水素 1 当量に対してイソシアネート基 0.8 ~ 3.0 当量, 好ましくは 1.0 ~ 2.0 当量である。0.8 当量より少ないと接着剤組成物の充分な硬化が達成し難く、3.0 重量% を超えるとイソシアネート基と水との反応によつて生ずる尿素結合により硬化後の接着剤組成物が脆くなつたり、発生した CO_2 の影響を受けたりする。

本発明において使用するポリオールは末端基 2 個以上のヒドロキシル基を有するポリオールで、平均分子量 300 ~ 8000, 好ましくは 400 ~ 5000 のポリエーテルポリオール類, ポリエステルポリオール類、例えば多価アルコールにエチレンオキサイド, プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを開環付加したポリアルキレンエーテル

ポリオール；多価アルコールと低分子ポリカルボン酸の縮合させることによつて生ずるポリエスルポリオールが挙げられる。しかし、これに限定されるものではない。これらを単独もしくは2種以上使用する。またこれらは必要に応じて、ヒドロキシ末端ポリブタジエン、ひまし油誘導体、ヒドロキシ末端ラクトン開環重合化合物と組合せて使用してもよい。

本発明の組成物中には、必要に応じて、耐長延長剤、例えば、低分子量の2～4官能性ジオール、ジアミン等、触媒例えばトリエチレンジアミン、テトラメチルヘキサジアミン等の第3級アミン、あるいはジブチル錫ラウレート等の有機金属化合物、充填剤例えばジオクチルフタル酸エステル、ジブチルフタル酸エステル等の芳香族有機酸エステルあるいはトリスー(2-クロロエチル)-フオスフェートのリン酸エステル類、炭酸ガス吸収剤例えば生石灰、消石灰、石こう、セオライト等、無機質添加剤例えば炭酸カルシウム、シリカ、カーボン、タルク等、その他消泡剤、酸化防止剤、紫

ポリアミンの選択によつて行うことができる。また揺変の強さ(静止時粘度)の調整はポリアミンの使用量によつて行うことができる。また接着剤組成物の樹脂化(硬化)反応の調整は揺変性発現時間に関係なく触媒の選択、使用量により数分～50時間の広い範囲に行うことができる。

また、本発明の組成物は有機ポリイソシアネート、ポリオールの選択により硬度ショアーA20～100、硬度ショアーD30～80の樹脂を与えることができる。

本発明の接着剤組成物の施工は通常の接着剤としての施工のほか、孔、目地の充填接着としても施工し得られ、プラスチック発泡体、木材、合板、鉄、ステンレス、アルミニウム、ガラス繊維、塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂等に対して硬化後よい接着性を示す。

発明の効果

本発明の接着剤組成物は、接着剤組成物の揺変性の発現を化学反応によりもたすため、添加型変性剤のような各成分の貯蔵中の安定性の変動が

外部安定剤、着色剤等を添加使用してもよい。

本発明の接着剤組成物は、使用直前まで有機ポリイソシアネート、ポリオール、及びポリアミンを別々に保管し、あるいはポリオールにポリアミンは混合していてもよく、使用時に混合する。これ以外の物を添加する場合は、混合時添加してもよく、またポリオールに混合してもよい。

これらを混合すると、ポリアミンはポリオールよりも有機ポリイソシアネートとの反応性が著しく早いので、混合直後に反応を初め、有機ポリイソシアネートとポリオールの混合液に不溶なポリ尿素を作り、50万～200万cps/20～30℃の揺変性を有する初期混合物を作る。そして有機ポリイソシアネートとポリオールのポリウレタン生成反応はポリ尿素生成反応に影響されず、独自に進行する。

揺変性を発現する理由は生成ポリ尿素の不溶性物が均一に分散され、分子間の相互作用の結果によるものと推定される。揺変性発現時間の調整は、用途に応じ数秒～数分に有機ポリイソシアネート、

なく、混合、攪拌まで低粘度成分として取扱得るため、施工時の作業性がよく、また品質管理も容易である。また揺変性を持つため施工後に流れ落ちやたれ落ちの現象を生ずることなく、均一仕上げが容易である。しかも、組成原料の選択等により揺変性発現時間、樹脂化反応の調整等も容易に行うことができ、接着能も優れている等の優れた効果を奏し得られる。

実施例1.

平均分子量1000のポリプロピレンエーテルトリオール100重量部(以下部は重量部を示す)にエチレンジアミン3.6部(全体の重量部に対し2%)を混合した液粘度約370cps/25℃の混合液を調整した。またこの混合物103.6部に対し、MDIプレポリマー(イソシアネート基23.0%,液粘度500cps/25℃)を活性水素1当量に対し1.0当量に相当する量の76.8部液温20℃の下で攪拌混合した。混合直後の混合液粘度は約250cps/20℃であつたが、10秒後180万cps/20℃に粘度上昇し揺変性を有する混合物

となつた。この混合物は約24時間で硬化し、3
日間の室温キュア後の樹脂硬度はショア-D42
を示した。

実施例2～24.

2.0重量%の各種ポリアミンを使用し、実施例
1と同様に実施した結果を示すと表-1の通りで
あつた。

以下余白

表 - 1

(a) ポリアミン	播 種 性 (b) 発現時間 (秒)	播 種 の (c) 状 態	樹 脂 化 (D) 後 の 硬 度
(1) 脂 肪 族 ポ リ ア ミ ン	10	A	D42
(2)	6	A	D38
(3)	6	A	A70
(4)	6	B	A70
(5)	6	R	D54
(6)	2	A	A85
(7)	4	R	D45
(8)	6	B	A65
(9)	4	C	A65
(10)	5	C	A60
(11)	8	B	A70
(12) 芳 香 族 ポ リ ア ミ ン	4	A	D48
(13)	7	A	A88
(14)	R	A	A90, D35
(15)	4	B	D37
(16)	5	B	A84
(17)	10	A	D46
(18)	27	A	D37
(19)	24	A	D42
(20)	60	O	A90
(21) そ の 他 の ポ ン	3	B	A55
(22)	3	B	A38
(23)	10	B	A50
(24)	6	A	A55
(25) 参 考 ポ リ ア ミ ン	NON	—	A70
(26)	↑	—	A70
(27)	↑	—	A68
(28)	↑	—	A40
(29)	↑	—	A81
(30)	↑	—	A70
実 施 例 1			
比 較 例 1			

名ポリアミンは次の化合物を示す。

- (1) エチレンジアミン
- (2) 1, 3-ジアミノプロパン
- (3) 1, 4-ブタンジアミン
- (4) 1, 6-ヘキサジアミン
- (5) 1, 10-ジアミノデカン
- (6) 1, 2-ジアミノプロパン
- (7) 1, 3-ジアミノ-2, 2'-ジメチルプロパン
- (8) ジエチレントリアミン
- (9) N, N'-ビス(3-アミノプロピル)メチルアミン
- (10) トリエチレントトラミン
- (11) 1, 3-ジアミノプロパノール
- (12) パラフェニレンジアミン
- (13) メタフェニレンジアミン
- (14) オルトジアミノベンゼン
- (15) 2, 4-ジアミノトルエン
- (16) メタキシレンジアミン
- (17) 3, 3'-ジメチルベンタジン
- (18) 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル
- (19) 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン

- (20) 3, 4-ジアミノクロロベンゼン
- (21) 1, 2-ジアミノシクロヘキサン
- (22) 1, 4-ジアミノシクロヘキサン
- (23) 4, 4'-ジアミノジシクロヘキサン
- (24) 1, 8-ジアミノナフタリン

(b) 揺変性発現時間：成分混合後、低粘度混合液⁽⁴⁾300 cps / 20℃ から瞬時に約 50,000 cps に粘度上昇した混合液となるまでの時間(秒)を示す。

(c) 揺変の状態：揺変性発現時の混合液粘度を次の範囲に区分して A、B、C とした。

A : 1,000⁽⁴⁾ cps 以上、

B : 500⁽⁴⁾ ~ 1,000⁽⁴⁾ cps、

C : 50⁽⁴⁾ ~ 500⁽⁴⁾ cps

(D) 樹脂化後の硬度(単位ショア-A)：成分混合後、常温で3日後の硬化した樹脂の硬度を示す。比較例 1 ~ 6

実施例 1 ~ 24 の方法において、ポリアミンを変え、2, 4-ジアミノジフェニルエーテルアミン(25)、1, 2-ジアミノ-4-ニトロベンゼン(26)、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン-3, 3'-

ミンを使用した際は実施例 1 と同様にし、ポリアミンの使用量と揺変性発現時間、揺変の状態(粘度)を試験した。その結果を表-2 に示す通りであつた。

表 - 2

全体に対するポリアミン重量(%)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
ポリオール (a)	100	←	←	←	←	←
1, 6-ヘキサジアミン	0.85	1.75	2.63	3.50	4.48	5.46
N, N'-テトラメチルヘキサジアミン (b)	0.25	←	←	←	←	←
有機ポリイソシアネート (c)	71	73	75	77	79	81
揺変性発現時間(秒)	なし	9"	7"	6"	4"	3"
揺変発現時の粘度 (d)	なし	75	160	620	1,100	2,000 以上
硬化時間(分)	300	150	48	40	35	32

ジカルボン酸(27)、メタフェニレンジアミノ-4-スルホン酸(28)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルスルホン(29)、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジクロロフェニルメタン(30)を2.0%混合使用した。

その代表例として1, 2-ジアミノ-4-ニトロベンゼンの場合を示すと、成分混合直後の混合液粘度は、約 350 cps / 20℃ であり、時間の経過と共に徐々に粘度上昇し、180分経過後の粘度は 26,000 cps / 20℃ を示した。約24時間で硬化したが、その間に揺変性の発現はみられなかつた。この結果を表-1 に示す。

NON：揺変性を発現せず、時間の経過と共にゆるやかに粘度上昇することを示す。

上記ポリアミンは有機ポリイソシアネートと反応して生成するポリウレタンが有機ポリイソシアネートとポリオールの混合液に溶解するため、揺変性を発現しない。

実施例 25.

ポリアミンとして、1, 6-ヘキサジアミン、触媒として N, N'-テトラメチルヘキサジアミン

この結果が示すように、ポリアミンの混合量は全量に対し、0.5重量%では揺変性が発現せず、

少なくとも0.8重量%を必要とする。また、その添加量が増加するに伴い柔軟性発現時の粘度が上昇し、一定量以上になると急激に粘度上昇を来するので、少なくとも10重量%の添加量であることが必要である。

実施例 26.

本橋ポリイソシアネートの種類と柔軟性発現時間の関係を試験した。その結果は次の表-3に示す通りであつた。

表 - 3

		(1)	(2)	(3)	(4)
ポリオール	(a)	100	左向	左向	左向
1,6-ヘキサジアミン		5	"	"	"
N,N'-テトラメチルヘキサジアミン	(b)	0.25	"	"	"
ゼオライト	(c)	6	"	"	"
本橋ポリイソシアネート	(A) (d)	244	-	-	-
"	(B) (e)	-	80	-	-
"	(C) (f)	-	-	63	-
"	(D) (g)	-	-	-	59
柔軟性発現時間 (秒)		12	6	5	10
硬化時間 (分)		500	33	30	10
3日後の硬度 (ショア-A)		60	80	75	90

体に接着し、3日間の常温キュアの後、引張剪断試験を行つた。結果を表-4に示す。

表 - 4

被着体	表面処理	接着力	破断外観
鉄板	研磨, 脱脂	147 kg/cm ²	接着面剥離 50%
黒皮鉄板	脱脂	105	鉄板-黒皮間剥離 80%
アルミ	"	63.1	接着面剥離
ステンレス	"	107	同上
9合板	なし	84.2	材破率 100%
ウレタンフォーム (SG 0.1)	なし	11.0	材破率 100% (引張試験)

引張剪断試験; JIS K 6850 に準じる。

この結果が示すように、接着性も優れている。

特許出願人 明星工業株式会社

代理人 弁理士 保 高 春



備考) 1) 成分混合条件; 雰囲気温度 22℃, 液温 20℃。

a) 平均分子量 1000 のポリプロピレンエーテルトリオール

b) 3級アミン触媒

c) 炭酸ガス吸収剤

d) イソシアネート基 7.5 重量% の TDI プレポリマー

e) イソシアネート基 23 重量% の MDI プレポリマー

f) イソシアネート基 29 重量% の液状 MDI

(ミリオネート MTL (日本ポリウレタン社製))

g) イソシアネート基 31 重量% の粗 MDI (ミリオネート MR-200 (日本ポリウレタン社製))

この結果が示すように、ポリイソシアネートのプレポリマーを使用する場合が柔軟性の発現はよい。

実施例 27

実施例 26 の試験 No (3) の処方にて、成分混合後、柔軟性を発現した混合液を、接着剤として各被着